

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09253430 A**

(43) Date of publication of application: **30 . 09 . 97**

(51) Int. Cl. **B01D 39/14**
B01D 53/86
B01J 35/02
D21H 21/14

(21) Application number: **08065973**

(71) Applicant: **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD**

(22) Date of filing: **22 . 03 . 96**

(72) Inventor: **OGAMI KATSUSHI**
IGUCHI YUJI

(54) **DECORATIVE DEODORANT ANTIBACTERIAL SHEET**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the decomposition-removal of harmful substances such as odorous substances and bacteria by the photocatalytic action of a photoreactive semiconductor and to improve a design.

SOLUTION: A product which is made by internally adding

a photoreactive semiconductor and fine fibers or coagulated complex composed of those and white pigment into a colored base material containing dyed fibers prepared by dyeing chop-shaped fibers as an indispensable component and produced by a wet type paper making method. The complex can contain fine fibers dyed in a color different from that of the colored base material.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-253430

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 39/14			B 0 1 D 39/14	B
				G
53/86			B 0 1 J 35/02	J
B 0 1 J 35/02			B 0 1 D 53/36	
D 2 1 H 21/14			D 2 1 H 5/22	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)				

(21)出願番号 特願平8-65973

(22)出願日 平成8年(1996)3月22日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 大上 勝志

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 井口 裕二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 装飾脱臭抗菌シート

(57)【要約】

【課題】 光反応性半導体の光触媒作用により悪臭物質や細菌などの有害物質を分解除去可能であり、かつ意匠性にも優れた装飾脱臭抗菌シートを提供する。

【解決手段】 チョップ状の繊維を染色してなる染色繊維を必須成分として含有する着色基材中に、光反応性半導体および微細繊維、またはそれらと白色顔料とからなる凝集複合体を内添してなり、かつ湿式抄紙法で製造されたものであることを特徴とする装飾脱臭抗菌シート。凝集複合体中に着色基材とは異なる色で染色された微細繊維を含有しても良い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョップ状の繊維を染色した染色繊維を必須成分として含有する着色基材中に、光反応性半導体および微細繊維の凝集複合体を内添してなり、かつ湿式抄紙法で製造したものであることを特徴とする装飾脱臭抗菌シート。

【請求項2】 凝集複合体中に、白色顔料を含有してなることを特徴とする請求項1記載の装飾脱臭抗菌シート。

【請求項3】 凝集複合体中に、着色基材とは異なる色で染色した微細繊維を含有してなることを特徴とする請求項1または2記載の装飾脱臭抗菌シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は装飾脱臭抗菌シートに関し、さらに詳しくは、光反応性半導体の光触媒作用により悪臭物質や細菌などの有害物質を分解除去可能なばかりでなく、意匠性にも優れた装飾脱臭抗菌シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、工場などにおける工業的に発生する悪臭や、多量の廃棄物を排出する飲食店やホテルなどのサービス産業における廃棄物に起因した悪臭が問題となっていたが、最近では、自動車内や一般室内などの日常生活空間における悪臭もクローズアップされてきている。従って、これら悪臭などの有害物質の除去に対するニーズが高まっており、悪臭除去装置や悪臭除去フィルターなどを組み込んだ空気清浄機の開発が盛んに行なわれている。

【0003】一般の空気清浄機には、活性炭を含有するフィルターが使用されており、活性炭に悪臭などの有害物質を吸着させる方法がとられている。しかしながら、活性炭は大部分の有害物質に対して吸着作用しか示さず、一定量の有害物質を吸着するとフィルターの交換を要する、あるいは、周囲の温度上昇や有害物質の濃度上昇などにより、一度吸着した有害物質が離脱し易いという問題点があった。

【0004】近年、このような問題を解決するために、有害物質を分解し得る触媒を用いた材料、あるいは該触媒と活性炭のような吸着剤とを組み合わせた材料が開発されてきている。例えば、特開平1-234729号公報では、ハニカム状活性炭表面に光触媒能を有する二酸化チタンの層を形成してなる脱臭剤を組み込んだ空気調和機が開示されている。該空気調和機には紫外線ランプが装着されており、該脱臭剤に紫外線を照射することによって、二酸化チタンの光触媒作用で活性炭に吸着した有害物質を分解除去する。

【0005】その他にも、特開平2-253848号公報では、無機質繊維状担体にアナターゼ型酸化チタン、活性炭、並びにマンガン、鉄、銅、コバルト、ニッケル

などのオゾン分解能を有する成分を担持したオゾン分解触媒、特開平3-233100号公報では、二酸化チタン、活性炭、鉄系金属化合物の混合物と、これに300nm以上の波長の光を照射する光源とからなる自動車道トンネル用換気設備、特開平4-256755号公報では、二酸化チタンなどの光反応性半導体を担持させた粒状パルプからなる光反応性有害物質除去材といった具合に実に様々な有害物質を分解除去可能な材料が開示されている。

10 【0006】このように有害物質を分解し得る触媒を用いた材料や、該触媒と活性炭のような吸着剤とを複合化した材料を用いることによって、吸着剤を単独で使した場合に比べて、より効果的な脱臭が可能となる。しかしながら、これらの従来技術においては、有害物質の除去にのみ重点が置かれており、当該材料を例えば車載材料、ランプシェード、壁紙などの人目に触れる意匠性を要求される用途に転用することは困難な状況にあった。

【0007】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、光反応性半導体の光触媒作用により悪臭物質や細菌などの有害物質を分解除去可能なばかりでなく、意匠性にも優れた装飾脱臭抗菌シートを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、装飾脱臭抗菌シートを発明するに至った。

30 【0009】即ち、本発明の装飾脱臭抗菌シートは、チョップ状の繊維を染色した染色繊維を必須成分として含有する着色基材中に、光反応性半導体および微細繊維の凝集複合体を内添してなり、かつ湿式抄紙法で製造されたものである。

40 【0010】チョップ状の繊維を染色することによって、繊維側面および断面が均一に染色された染色繊維を得ることが可能であり、該染色繊維を必須成分として含有する基材が湿式抄紙法によって製造されているために、染色繊維が基材中に均一に分散した均一な色調を有する装飾感溢れる着色基材が得られる。加えて、湿式抄紙法においては、上記の凝集複合体を基材中に均一に内添することが可能であり、かつ内添を容易に行なえるので生産性にも優れるという利点がある。これらの結果、光反応性半導体の光触媒作用により悪臭物質や細菌などの有害物質を分解除去可能なばかりでなく、意匠性にも優れた装飾脱臭抗菌シートを得ることが可能となる。

【0011】また、本発明の装飾脱臭抗菌シートでは、凝集複合体中に、白色顔料を含有しても良い。

50 【0012】白色顔料は光反応性半導体を担持する担体として作用し、光反応性半導体の光触媒作用による着色基材の劣化（強度低下、退色による意匠性の低下など）の抑制に寄与し、それ自体は白色であるが故に装飾脱臭抗菌シートの意匠性を損なうことはない。また、白色顔

料として、有害物質に対して吸着能や触媒能を有する材料を使用すれば、有害物質除去材としての装飾脱臭抗菌シートの一層の高機能化も可能である。

【0013】さらに、本発明の装飾脱臭抗菌シートでは、凝集複合体中に、着色基材とは異なる色で染色した微細繊維を含有しても良い。

【0014】凝集複合体中に、着色基材とは異なる色で染色した微細繊維を含有させることによって、装飾脱臭抗菌シートに様々な色柄を付与することが可能であり、意匠性向上のバリエーションを一層広げることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

【0016】以下、本発明の装飾脱臭抗菌シートについて、詳細に説明する。

【0017】まず、染色繊維について、以下に具体的に説明する。本発明で用いられる染色繊維は、チョップ状の繊維、即ちトウあるいはマルチフィラメントの状態で紡糸された繊維を集束してチョップ状にカットした繊維を染色してなるものである。湿式抄紙時の繊維の水中での離解・分散性を考慮した場合、繊維のカット長としては20mm以下であることが好ましい。

【0018】繊維の種類としては、ポリエステル繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリアミド繊維などの有機合成繊維、アセテート系繊維などの半合成繊維、レーヨン繊維などの再生繊維、木材パルプ、綿、麻などのセルロース系天然繊維、絹、羊毛、カシミアなどのタンパク質系天然繊維が例示され、フィラメント状のものはそのままカットして使用され、ステープルはスライバーを集束し、カットしたものを使用できる。

【0019】使用する染料は、分散染料、カチオン染料、酸性染料、直接染料、反応性染料などを繊維の種類にあわせ、助剤と共に使用することができる。染色濃度に特に制限はないが、繊維重量に対して0.01~10重量%の範囲で染料を用いるのが適当である。

【0020】本発明の染色繊維は、このような染料が繊維の側面だけでなく、繊維の断面にも染着したものである。フィラメントやトウを染色した場合には、繊維の側面からしか染料が入り込めないが、チョップ状にカットされているために、(1) 繊維の側面のみならずカット断面からも染料が入り込めること、(2) 隣接した繊維間に微妙なズレが多数生じ、そこから染料が入り込めることから染色ムラが格段に減少した均一な染色状態の繊維が得られる。

【0021】チョップ状の繊維の染色には、従来公知の方法を広く使用することができるが、液流型の染色機を用いて染色を行なうことが好ましい。代表的な例としては、オーバーマイヤー型の染色機が挙げられる。ここで、繊維のキャリヤへの充填密度は、0.3~0.7g

/cm³であることが好ましい。0.3g/cm³未満であると、繊維間でクラックが生じ、染液が選択的にクラック間を流れ、染色ムラが発生し易くなり好ましくない。一方、0.7g/cm³を超えると、染色中に繊維の臃潤で染液が流れにくくなり、やはり染色ムラが発生し易くなる。

【0022】染液流量は、染色を開始した当初は5L/分・kg以上が好ましい。但し、染色中に染液の温度が繊維のガラス転移点を超えると、繊維が臃潤して染液の通路が狭くなり、染液流量が小さくなるので注意を要する。

【0023】繊維を充填するキャリヤとして、目の粗いものを使用すると繊維が流出するため、染液の通液性を阻害しない範囲で目の細かいものを使用するのが好ましい。具体的には、通気度が300~1000cc/cm²/secの範囲のものをを用いるのが適当である。あるいは該通気度のもので目の粗いキャリヤの内側を覆うことでも目的を達成できる。

【0024】染色時の温度制御は、繊維のガラス転移点までは急速に昇温し、その後は緩やかに昇温する。最高到達温度は繊維によって異なるが、例えば、ポリエステル繊維は120~140℃、アクリル繊維は95~105℃、再生繊維は80~95℃が好ましい温度である。極端に高い温度で染色を行なうと熱によって繊維がセットされ、繊維の水中での離解・分散性が悪くなるので好ましくない。一方、極端に低い温度で染色を行なうと染料の繊維への染着量が減少し、染色濃度が低くなったため、堅牢性が低くなるので好ましくない。最高到達温度を適当時間キープして染料を染着させた後、冷却する。冷却後あるいは冷却中、必要に応じて定着剤や油剤を付与しても良い。

【0025】均一な染色状態の繊維を得る方法として、染料や顔料を予め樹脂に練り込んで紡糸する方法などを挙げることができるが、この場合、染色ロットが非常に大きくなり、昨今の小ロット・多品種のニーズを考慮した場合、効率的な方法であるとは言い難い。それに対して、本発明の染色繊維は簡便な方法で得られ、小ロット・多品種のニーズに対応可能なばかりでなく、該染色繊維を湿式不織布に用いる場合には、特に乾燥を行なう必要もなく、そのまま繊維の離解・分散工程に使用することが可能であり、コスト面でも大きな利点がある。

【0026】本発明の染色繊維は、基材を装飾感溢れる色に着色するために、基材を構成する必須成分として用いられる。均一な染色状態を有する本発明の染色繊維を基材中に均一に分散させることができれば、見る角度によって白けた感じに見えることのない均一な色調で着色された基材を得ることが可能であるばかりでなく、異なる色の染色繊維をさながら絵の具のように複数組み合わせ用いることによって、基材を様々な色に着色することも可能である。染色繊維を基材中に均一に分散させる

のに最も好ましい方法は湿式抄紙法であり、該方法を用いることによって、上記の染色繊維の効用が十分に発現した着色基材を得ることができる。

【0027】次に、光反応性半導体について、以下に具体的に説明する。本発明で用いられる光反応性半導体とは、0.5～5 eV、好ましくは1～3 eVの禁止帯幅を有する光触媒反応を生ずる半導体であって、光反応性半導体で生成したOHラジカルにより有害物質が分解される。光反応性半導体の形状としては、粒子状のものが好ましく、比表面積が10～500 m²/gの粒子を適宜選択して用いる。

【0028】このような光反応性半導体としては、特開平2-273514号公報に開示されているものを挙げることが可能であり、酸化亜鉛、三酸化タングステン、酸化チタン、酸化セリウムなどの金属酸化物が好ましく、これらの中でも、酸化チタンは、構造安定性、光反応性半導体としての能力、取扱い上の安全性などを考慮した場合、特に好ましい材料である。酸化チタンとしては、二酸化チタンのほか、含水酸化チタン、水和酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸、水酸化チタンなどを使用することが可能であり、その結晶形については特に制限はない。

【0029】光反応性半導体の配合量は、装飾脱臭抗菌シートの総重量の1～30重量%であることが好ましい。1重量%未満では、光触媒能に不足し、有害物質の分解除去能が低下するので好ましくない。一方、30重量%を超えて多いと、有害物質の分解除去能は向上するが、光反応性半導体を装飾脱臭抗菌シート中に強固に保持することが困難になり、粉落ちなどによる生産性や加工性の低下、あるいは脱落した光反応性半導体が装飾脱臭抗菌シートの他の場所に飛散し、基材の劣化、変色を招くので好ましくない。

【0030】次に、微細繊維について、以下に説明する。本発明で用いられる微細繊維としては、例えば、以下に示す方法で加工されたものが挙げられる。

(1) 合成高分子溶液を該高分子の貧溶媒中にせん断力をかけながら流下させ、繊維状フィブリルを沈澱させる方法（フィブリッド法、特公昭35-11851号公報）。

(2) 合成モノマーを重合させながらせん断力をかけ、フィブリルを析出させる方法（重合せん断法、特公昭47-21898号公報）。

(3) 2種以上の非相溶性高分子を混合し、溶融押し出し、または紡糸し、切断後、機械的な手段で繊維状にフィブリル化する方法（スプリット法、特公昭35-9651号公報）。

(4) 2種以上の非相溶性高分子を混合し、溶融押し出し、または紡糸し、切断後、溶剤に浸漬して一方の高分子を溶解し、繊維状にフィブリル化する方法（ポリマーブレンド溶解法、米国特許3,382,305号）。

(5) 合成高分子をその溶媒の沸点以上で、かつ高压側から低压側へ爆発的に噴出させた後、繊維状にフィブリル化する方法（フラッシュ紡糸法、特公昭36-16460号公報）。

(6) ポリエステル系高分子に該ポリエステルに非相溶のアルカリ可溶成分をブレンドし、成形後、アルカリにより減量後叩解し、繊維状にフィブリル化する方法（アルカリ減量叩解法、特公昭56-315号公報）。

(7) セルロース繊維、ケブラー繊維などの高結晶性、高配向性繊維を適当な繊維長に切断後、水中に分散させ、ホモジナイザー、叩解機などを用いてフィブリル化する方法（特開昭56-100801号公報）。

【0031】本発明で用いられる微細繊維は、特殊な方法を用いてフィブリル化した繊維であり、該繊維を構成するフィブリルの平均直径は1 μm以下と極めて小さいものである。従って、該繊維の比表面積は極めて大きく、その表面に光反応性半導体を多数保持することが可能であり、かつ該繊維同士が絡み合うために、該繊維を含有してなる凝集複合体の機械的強度は大きい。さらに、該微細繊維を基材とは異なる色で染色することにより、様々な色柄の装飾脱臭抗菌シートを得ることも可能である。

【0032】微細繊維の配合量は、光反応性半導体の総量（後述の白色顔料を使用する場合には、白色顔料も該総量に含む）100重量部に対して、5～50重量部が好ましく、さらに好ましくは10～30重量部である。5重量部未満では、光反応性半導体（並びに白色顔料）の保持能力に不足し、微細繊維の使用による上述の効果を十分に発現することができないので好ましくない。一方、50重量部を超えて多いと、凝集複合体が緻密になり、有害物質との接触効率が低下し、有害物質除去能が低下するので好ましくない。

【0033】次に、白色顔料について、以下に説明する。本発明で用いられる白色顔料は、光反応性半導体を担持させる担体としての役割を担うものである。担体としては、様々な材料を使用することができるが、装飾脱臭抗菌シートの意匠性を損なわない点で、白色顔料が特に好ましい材料である。光反応性半導体は、光触媒作用により悪臭などの有害物質を除去できる反面、該光反応性半導体と接触する有機成分を劣化せしめ、装飾脱臭抗菌シートの強度低下や意匠性の低下（退色、黄変）を促進するという短所を併せ持っている。しかしながら、白色顔料に光反応性半導体を担持させることによって、光反応性半導体と有機成分との接触部分を減少させることが可能であり、装飾脱臭抗菌シートの劣化防止に大きな効果を発揮する。

【0034】さらには、有害物質に対して吸着能を有する白色顔料を使用することも可能であり、この場合、白色顔料で吸着した有害物質を光反応性半導体で分解除去することができるため、極めて高い有害物質除去能を得

ることができる。他に、触媒作用を有する白色顔料も好ましい材料の一つである。

【0035】具体的な例としては、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、複合フィロケイ酸塩、あるいはこれらの混合物が挙げられる。これらの白色顔料の形状は特に限定されるものではないが、光反応性半導体の担持能力を考慮した場合、粒子状のものが好ましい。

【0036】白色顔料の配合量は、光反応性半導体の総重量の100重量部に対して、10～200重量部が好ましく、さらに好ましくは50～100重量部である。10重量部未満では、光反応性半導体の担持能力に不足し、白色顔料の使用に伴う上記の効果を十分に発現することができないので好ましくない。一方、200重量部を超えて多いと、光反応性半導体の担持能力は大きい、光触媒能が低下するので好ましくない。

【0037】次に、本発明の装飾脱臭抗菌シートの製造方法について、以下に具体的に説明する。

【0038】本発明の装飾脱臭抗菌シートは、湿式抄紙法によって製造されたものであることを特徴とする。湿式抄紙法は染色繊維を基材中に均一分散させるのに最も好ましい方法であると先に述べたが、その他にも、凝集複合体を着色基材中に均一に内添することが可能であり、かつ内添を容易に行なえるので生産性の面でも非常に優れているという利点がある。

【0039】乾式法で染色繊維を基材中に均一分散させることは難しく、均一な色調の着色基材を得ることは容易ではない。また、凝集複合体の内添も難しく、含浸やスプレーなどの後加工で基材に固定する場合が殆どで、工程が煩雑となり生産性に劣るばかりでなく、後加工による風合いや意匠性の低下も避け難い。織物基材であれば、均一な色調を得ることは可能だが、凝集複合体の内添の点で乾式法と同様の問題を抱えており、やはり湿式抄紙法には及ばない。

【0040】本発明の装飾脱臭抗菌シートは、チョップ状の繊維を染色してなる染色繊維を必須成分として含有する着色基材中に、光反応性半導体および微細繊維の凝集複合体（白色顔料を含んでも良く、また、着色基材とは異なる色で微細繊維を染色しても良い）を内添してなるものであり、その湿式抄紙法による製造方法の一例を以下に具体的に説明する。

【0041】まず、着色基材構成繊維の水分散液を調製する。染色繊維（染色方法は先述の通り）を必須成分として含有する着色基材構成繊維を水中に添加した後、パルパーなどの攪拌機を用いて繊維を離解して水分散液を調製する。この時、必要に応じて適当な分散剤を用いても構わない。

【0042】次に、凝集複合体の水分散液を調製する。光反応性半導体および微細繊維（並びに白色顔料）を水

中に添加混合した後、適当な凝集剤を用いて光反応性半導体および微細繊維（並びに白色顔料）の凝集複合体を形成する。

【0043】凝集剤としては、カチオン性高分子凝集剤、例えばカチオン性ポリアクリルアミド、ポリ塩化アルミニウムなどを使用することができる。凝集剤の添加量は、使用する光反応性半導体および微細繊維（並びに白色顔料）の種類や配合量によって異なるが、光反応性半導体および微細繊維（並びに白色顔料）の総量100重量部に対して0.01～10重量部添加するのが適当である。

【0044】さらに、これらのカチオン性高分子凝集剤と複合体を形成し、凝集を強化するようなアニオン性高分子凝集剤、例えばアニオン性ポリアクリルアミドなど、あるいはアニオン性無機微粒子、例えばコロイダルシリカやバントナイト水分散物などを併用することもできる。

【0045】上記の着色基材構成繊維の水分散液と凝集複合体の水分散液とを混合して水性スラリーを調製する。水中での均一な分散のために、水性スラリーの固形分濃度は0.1～5重量%であることが好ましい。

【0046】一般紙や湿式不織布を製造するための抄紙機、例えば、長網抄紙機、円網抄紙機、傾斜ワイヤー式抄紙機などを用いて、該水性スラリーよりウェブを形成し、プレス、乾燥して装飾脱臭抗菌シートを製造することができる。ウェブの乾燥には、シリンダドライヤー、ヤンキードライヤー、エアードライヤーなどを使用することができる。

【0047】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

【0048】実施例1

<染色繊維Aの作製>まず、容量440ccのステンレス製のポット内に、キャリアに見立てたステンレス製の穴あき間仕切り板を縦方向に挿入してポット内を2分し、2分した片方の側（容量220cc）にチョップ状の繊維として、ポリエステル繊維（クラレ社製、EPTC203・5、繊維2デニール、繊維長5mm）を100g充填した（詰め込み密度約0.5g/cm³）。次いで、ポリエステル繊維の総重量に対して、分散染料（日本化薬社製、Kayalon Polyester Blue PAL-E）を0.5重量%、染液1Lにつき、分散剤（日華化学社製、サンソルトRM-340）を2g、均染剤（日華化学社製、テキSPORTD-334）を3g、酢酸を0.3g、酢酸ナトリウムを1g添加し、染料濃度で約0.2重量%の染液を300g調製した。繊維が充填された上記のポット内に該染液を投入した後、12色回転ポット染色機（テクサム技研社製、MINI COLOUR 12E）に装着し、昇温速度2℃/分で120℃に加熱、該温度を30分間キープし

た後、冷却・洗浄して染色繊維Aを作製した。ポリエステル繊維の側面および断面は共に綺麗な水色に均一に染色されており、染色状態は良好であった。

【0049】＜染色繊維Bの作製＞チョップ状の繊維として、ポリエステル繊維（帝人社製、テピルス、繊度0.5デニール、繊維長5mm）を上記と同様の方法で染色し、染色繊維Bを作製した。上記染色繊維Aと同様、染色状態は良好で、綺麗な水色に染色されていた。

【0050】＜基材原料の水分散液の調製＞染色繊維A 100重量部、染色繊維B 150重量部、芯鞘型熱融着性ポリエステル繊維（ユニチカ社製、メルティ4080、繊度2デニール、繊維長5mm）250重量部を水中に添加混合し、基材原料の水分散液を調製した。

【0051】＜凝集複合体の水分散液の調製＞光反応性半導体として、酸化チタン粉末（日本アエロシル社製、P25S6）100重量部、微細繊維として、微細セルロース（ダイセル化学工業社製、セリッシュKY-100S）30重量部を水中に添加混合した後、凝集剤として、ポリ塩化アルミニウム（水澤化学工業社製、PAC）1重量部を添加し、凝集複合体の水分散液を調製した。

【0052】＜装飾脱臭抗菌シートの作製＞基材原料100重量部に対して、凝集複合体が15重量部となるように該基材原料の水分散液と該凝集複合体の水分散液を混合し、水性スラリーを調製した。次いで、該水性スラリーから角型手抄機を用いて坪量100g/m²の実施例1の装飾脱臭抗菌シートを作製した。該装飾脱臭抗菌シートは、染色繊維Aおよび染色繊維Bによって、均一な色調で綺麗な水色に着色されており、高い装飾感を有するものであった。

【0053】参考例1

実施例1における染色繊維Aおよび染色繊維Bに代えて、染色前のポリエステル繊維2種を用いた以外は、実施例1と同様の方法で参考例1の装飾脱臭抗菌シートを得た。

【0054】比較例1

まず、参考例1の装飾脱臭抗菌シートを裁断して10g採取し、筒状に丸めてステンレス製のポットに挿入した。染料濃度を約10分の1とした点を除いて、実施例1記載の方法で参考例1の装飾脱臭抗菌シートを染色し、比較例1の装飾脱臭抗菌シートを得た。該装飾脱臭抗菌シートは、参考例1の装飾脱臭抗菌シートと比較して明らかに強度が低下しており、凝集複合体が染液中に多量に脱落しているのも観察された。また、染色状態そのものは良好であるにもかかわらず、色調が不均一で装飾感に乏しいものであった。

【0055】実施例2

＜染色繊維Cの作製＞まず、チョップ状の繊維として、アクリル繊維（三菱レイヨン社製、ボンネル、繊度0.1デニール、繊維長6mm）の100gを実施例1記載

の方法でポット内に充填した（詰め込み密度約0.5g/cm³）。次いで、アクリル繊維の総重量に対して、カチオン染料（日本化薬社製、Kayacryl Light Blue 4GSL）を0.5重量%、緩染剤（日華化学社製、ネオカチオンG）を0.5重量%、均染剤（日華化学社製、サンソルトAN）を0.25重量%、染液1Lにつき、酢酸を0.3g、酢酸ナトリウムを1g添加し、染料濃度で約0.2重量%の染液を300g調製した。繊維が充填された上記のポット内に該染液を投入した後、12色回転ポット染色機（テクサム技研社製、MINI-COLOUR 12E）に装着し、昇温速度1℃/分で95℃に加熱、該温度を30分間キープした後、冷却・洗浄して染色繊維Cを作製した。アクリル繊維の側面および断面は共に綺麗な水色に均一に染色されており、染色状態は良好であった。

【0056】＜基材原料の水分散液の調製＞実施例1による染色繊維A 100重量部、染色繊維C 150重量部、芯鞘型熱融着性ポリエステル繊維（ユニチカ社製、#4080、繊度2デニール、繊維長5mm）250重量部を水中に添加混合し、基材原料の水分散液を調製した。

【0057】＜装飾脱臭抗菌シートの作製＞基材原料100重量部に対して、実施例1と同様の凝集複合体が15重量部となるように該基材原料の水分散液と該凝集複合体の水分散液を混合し、水性スラリーを調製した。次いで、該水性スラリーから角型手抄機を用いて坪量100g/m²の実施例2の装飾脱臭抗菌シートを作製した。該装飾脱臭抗菌シートは、染色繊維Aおよび染色繊維Cによって、均一な色調で綺麗な水色に着色されており、高い装飾感を有するものであった。

【0058】実施例3

＜凝集複合体の水分散液の調製＞光反応性半導体として、酸化チタン粉末（日本アエロシル社製、P25S6）100重量部、白色顔料として、複合フィロケイ酸塩粉末（水澤化学工業社製、ミズカナイトAP）100重量部、微細繊維として、微細セルロース（ダイセル化学工業社製、セリッシュKY-100S）30重量部を水中に添加混合した後、凝集剤として、ポリ塩化アルミニウム（水澤化学工業社製、PAC）1重量部を添加し、凝集複合体を調製した。

【0059】＜装飾脱臭抗菌シートの作製＞実施例1と同様の基材原料100重量部に対して、上記の凝集複合体が30重量部となるように該基材原料の水分散液と該凝集複合体の水分散液を混合し、水性スラリーを調製した。次いで、該水性スラリーから角型手抄機を用いて坪量100g/m²の実施例3の装飾脱臭抗菌シートを作製した。該装飾脱臭抗菌シートは、染色繊維Aおよび染色繊維Bによって、均一な色調で綺麗な水色に着色されており、高い装飾感を有するものであった。

【0060】実施例4

白色顔料として、酸化亜鉛粉末（堺化学工業社製、微細亜鉛華）を用いた以外は、実施例3と同様の方法で実施例4の装飾脱臭抗菌シートを作製した。該装飾脱臭抗菌シートは、染色繊維Aおよび染色繊維Bによって、均一な色調で綺麗な水色に着色されており、高い装飾感を有するものであった。

【0061】実施例5

＜微細繊維の染色＞まず、微細繊維として、微細セルロース（ダイセル化学工業社製、セリッシュKY-100S）の100gを実施例1記載の方法でポット内に充填した（詰め込み密度約0.5g/cm³）。次いで、微細セルロースの総重量に対して、直接染料（日本化薬社製、Kayarus Supra Red BWS）を0.5重量%、染液1Lにつき、硫酸ナトリウムを15g添加し、染料濃度で約0.2重量%の染液を300g調製した。繊維が充填された上記のポット内に該染液を投入した後、12色回転ポット染色機（テクサム技研社製、MINI-COLOUR 12E）を用いて、昇温速度1℃/分で95℃に加熱、該温度で30分間キープした後、冷却・洗浄して微細繊維を染色した。微細繊維は綺麗なピンク色に均一に染色されており、染色状態は良好であった。

【0062】＜装飾脱臭抗菌シートの作製＞実施例1による微細繊維に代えて、上記により染色した微細繊維を用いた以外は、実施例1と同様の方法で実施例5の装飾脱臭抗菌シートを作製した。該装飾脱臭抗菌シートは、染色繊維Aおよび染色繊維Bによって水色に着色した基材中に、染色された微細繊維によるピンク色の凝集複合体が均一に分散しており、実施例1～4の装飾脱臭抗菌シートとはひと味違った意匠性を有するものであった。

【0063】比較例2

＜染色繊維Dの作製＞まず、再生繊維（ダイワボウレーヨン社製、コ罗纳、繊維0.5デニール）のトウを長さ300mmにカットし、その100gを実施例1記載の方法でポット内に充填した（詰め込み密度約0.5g/cm³）。次いで、再生繊維の総重量に対して、直接染料（日本化薬社製、Kayarus Supra Blue 4BL）を0.5重量%、染液1Lにつき、硫酸ナトリウムを15g添加し、染料濃度で約0.2重量%の染液を300g調製した。繊維が充填された上記のポット内に該染液を投入した後、12色回転ポット染色機（テクサム技研社製、MINI-COLOUR 12E）に装着し、昇温速度1℃/分で95℃に加熱、該温度を30分間キープした後、冷却・洗浄して染色繊維Dを作製した。湿式抄紙可能なように、上記の染色繊維D*

*をカッターで長さ5mmにカットしてチョップ状とした。染色繊維Dは綺麗な水色に均一に染色されていたが、チョップ状にカットしたものはカット断面に染料が十分に染着しておらず、染色ムラが見られた。

【0064】＜装飾脱臭抗菌シートの作製＞染色繊維として、再生繊維のトウを染色した染色繊維Dをチョップ状にカットしたものをを用いた以外は、実施例1と同様の方法で比較例2の装飾脱臭抗菌シートを作製した。該装飾脱臭抗菌シートは、カット断面に染色ムラのある染色繊維を使用しているために、斜めから見ると白けた感じに見え、装飾感にやや劣るものであった。

【0065】上記実施例1～5、比較例1および2、参考例1で作製した装飾脱臭抗菌シートについて、下記性能試験に従って評価し、その結果を下記表1に示した。

【0066】＜脱臭性能＞装飾脱臭抗菌シートを10cm・10cmに裁断し、6Wのブラックランプを備えた5.6Lの密閉容器の底部に静置した。この容器中に飽和アセトアルデヒドを0.5mL注入した後（濃度約90ppm）、装飾脱臭抗菌シートの上方約2cmから6Wのブラックランプで紫外線を照射し、紫外線照射30分後のアセトアルデヒド濃度（ppm）をガスクロマトグラフィーで測定した。

【0067】＜抗菌性能＞装飾脱臭抗菌シートを10cm・10cmに裁断し、これを7万個/mL濃度の緑膿菌水溶液に浸漬し、装飾脱臭抗菌シートの上方約2cmから6Wのブラックランプで紫外線を4時間照射した。照射後、緑膿菌の生菌数を標準寒天培地を用いた混釈平板培養法（35℃、48時間）により測定し、緑膿菌濃度を算出した。紫外線照射後の緑膿菌の減少率（%）を抗菌性の指標とした。

【0068】＜引張強度＞JIS P8113に準じて、装飾脱臭抗菌シートを縦方向および横方向について、幅25mm、長さ200mmに裁断し、テンシロン測定機（オリエンテック社製、HTM-100）を用いて引張強度（kg/25mm）を測定した。

【0069】＜装飾感＞装飾脱臭抗菌シートを様々な角度から目視し、その装飾感を評価した。基材が染色繊維によって綺麗に着色されており、色調が均一で装飾感が高く、人目をひくに十分な効果のあるものを優、一方、見る角度によって色調が異なったり、白けた感じに見え、人目をひくに十分な効果のないものを劣として評価した。

【0070】

【表1】

例	照射30分 後のアセトアル デヒド濃度 (ppm)	細菌減少率 (%)	引張強度 (kg/25mm)		装飾感
			縦	横	
実施例1	17	~100	8.7	6.9	優
実施例2	17	~100	8.5	7.0	
実施例3	11	~100	8.6	6.8	
実施例4	9	~100	8.1	6.6	
実施例5	18	~100	8.5	7.0	
比較例1	61	58	2.1	1.6	劣
比較例2	19	~100	8.3	6.7	
参考例1	16	~100	8.9	7.1	

【0071】実施例1～5の装飾脱臭抗菌シートの脱臭性能、抗菌性能、引張強度は、参考例1のそれと遜色なく、染色繊維の使用に起因する性能低下は見られない。さらに、チョップ状の繊維を染色してなる染色状態の良好な染色繊維が、湿式抄紙法により基材中に均一に分散しているために、該染色繊維を含有してなる基材は均一な色調で綺麗に着色されており、装飾感の高い人目をひく十分に効果のある装飾脱臭抗菌シートであった。なお、実施例5の装飾脱臭抗菌シートは、染色繊維により水色に着色した基材中に、染色微細繊維によりピンク色に着色した凝集複合体が均一に分散しており、実施例1

* 着色基材中に、光反応性半導体および微細繊維の凝集複合体を内添してなり、かつ湿式抄紙法で製造されたものである。

【0075】チョップ状の繊維を染色することによって、繊維側面および断面が均一に染色された染色繊維を得ることが可能であり、該染色繊維を必須成分として含有する基材が湿式抄紙法によって製造されているために、染色繊維が基材中に均一に分散した均一な色調を有する装飾感溢れる着色基材が得られる。加えて、湿式抄紙法においては、上記の凝集複合体を基材中に均一に内添することが可能であり、かつ内添を容易に行なえるので生産性にも優れるという利点がある。これらの結果、光反応性半導体の光触媒作用により悪臭物質や細菌などの有害物質を分解除去可能なばかりでなく、意匠性にも優れた装飾脱臭抗菌シートを得ることが可能となる。

【0076】また、白色顔料に光反応性半導体を担持させることによって、光反応性半導体の光触媒作用による着色基材の劣化（強度低下、退色による意匠性の低下など）を抑制可能であるばかりでなく、白色顔料として有害物質に対して吸着能や触媒能を有するものを使用すれば、有害物質除去材としての装飾脱臭抗菌シートの一層の高機能化も可能である。

【0077】さらに、凝集複合体中に、着色基材とは異なる色で染色した微細繊維を含有させることによって、装飾脱臭抗菌シートに様々な色柄を付与することが可能であり、意匠性向上のバリエーションを一層広げることでもある。

【0078】従って、本発明の装飾脱臭抗菌シートは、車載材料、ランプシェード、壁紙などの人目に触れる意匠性を要求される用途においても、有害物質除去材として有効に活用することができる。また、生産性にも優れ、通常の抄紙機を用いて容易に製造することが可能である。

【0072】先染めした染色繊維によって着色した実施例の装飾脱臭抗菌シートとは対照的に、後染めによって着色した比較例1の装飾脱臭抗菌シートは、脱臭性能、抗菌性能、引張強度、装飾感の何れも大きく低下している。染色時の繊維の膨潤や収縮などで繊維間の絡みや接合点が緩んだことによって、強度が低下したばかりでなく、繊維マトリクス中に保持されていた凝集複合体が脱落して脱臭抗菌能力が低下、さらには染色状態そのものは良好であるも繊維間隔が広がることで色調の不均一を招いたものと思われる。

【0073】比較例2の装飾脱臭抗菌シートは、先染めした染色繊維によって着色したものには相違ないが、チョップ状の繊維を染色した染色繊維ではなく、染色したトウをチョップ状にカットした染色繊維を使用したものである。従って、染色繊維のカット断面に染料が十分に染着しておらず、一見すると良好な着色状態に見えるが、斜めから見ると白けた感じに見え、装飾感にやや劣るものであった。

【0074】

【発明の効果】本発明の装飾脱臭抗菌シートは、チョップ状の繊維を染色した染色繊維を必須成分として含有す*